

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-178587

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

(51)Int.Cl.

B23K 35/26

(21)Application number : 06-053489

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

NIPPON GENMA:KK

(22)Date of filing : 24.03.1994

(72)Inventor : KAWASHIMA TAJI  
NAGASHIMA TAKASHI  
MATSUO AKIHIKO  
MEGURO TAKESHI  
SHIMIZU KAORU  
CHAGI HIDEO  
OGURA TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 05279381    Priority date : 09.11.1993    Priority country : JP

(54) SOLDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide tin-lead-based alloy solder with excellent resistance to thermal fatigue by specifying the contents of lead, silver, antimony, phosphorus and tin to specific ratios.

CONSTITUTION: This solder is composed, by weight %, of 15 to 80 lead, 0.1 to 5 silver, 0.1 to 10 antimony, 0.0005 to 0.3 phosphorus and the balance tin. Further, a part of the lead is substd. with the metal selected from a group consisting of cadmium, bismuth, indium, zinc, copper and gallium of 0.1 to 22 of the total weight of the solder (but  $\leq 70\text{wt.}\%$  of the lead). A part of the antimony is substd. with metal selected from a group consisting of aluminum, gold, magnesium, cerium, platinum, palladium, cobalt, germanium, chromium, manganese, zircon, nickel and tellurium of 0.001 to 3 of the total weight of the solder (but  $\leq 70\text{wt.}\%$  of the antimony).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.04.1996

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2677760

[Date of registration] 25.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 08-08502

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 30.05.1996

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-178587

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 2 3 K 35/26

識別記号

3 1 0 A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-53489

(22) 出願日 平成6年(1994)3月24日

(31) 優先権主張番号 特願平5-279381

(32) 優先日 平5(1993)11月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 391002443

株式会社ニホンゲンマ

大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10号

(72) 発明者 川島 泰司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 はんだ

(57) 【要約】

【目的】 疲労破壊が進みやすい条件下でも高い接合強度を示す錫-鉛系はんだを提供する。

【構成】 鉛15～80重量%、銀0.1～5重量%、アンチモン0.1～10重量%および錫を残部とし、これに実りにりんを0.0005～0.3重量%含む錫-鉛系はんだ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛 15～80重量%

銀 0.1～5重量%

アンチモン 0.1～10重量%および

りん 0.0005～0.3重量%

錫 残部

から基本的になる錫-鉛系合金はんだ。

【請求項2】 鉛の一部をはんだ全重量の0.1～22重量%(但し、鉛の70重量%以下)の、カドミウム、ビスマス、インジウム、亜鉛、銅およびガリウムからなる群から選ばれた金属で置き換えた請求項1記載のはんだ。

【請求項3】 アンチモンの一部をはんだ全重量の0.001～3重量%(但し、アンチモンの70重量%以下)の、アルミニウム、金、マグネシウム、セリウム、プラチナ、パラジウム、コバルト、ゲルマニウム、クロム、マンガン、ジルコン、ニッケル、およびテルルから成る群から選ばれた金属で置き換えた請求項1または2記載のはんだ。

【請求項4】 請求項1記載のはんだ粉末を含有するクリームはんだ。

【請求項5】 請求項1記載のはんだを用いた成形はんだ。

【請求項6】 請求項1記載のはんだを用いたヤニ入りはんだ。

【請求項7】 請求項1記載のはんだを用いた、プリント配線基板の導電パターンと電子部品の端子部とをはんだ付する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は錫-鉛系合金はんだに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 錫-鉛系合金はんだは低い温度で溶解するため、便利な材料として古くから広い用途に使用されている。錫と鉛を主成分とし、これに第三の金属を加えて特性を改良した錫-鉛系合金はんだが報告されている。例えば特公昭40-25885号公報、特公昭45-2093号公報、特開昭48-97752号公報、特開昭51-54056号公報、特開昭54-72738号公報、特公昭55-18505号公報、特開昭56-144893号公報、特公昭57-39880号公報、特開昭60-166191号公報、特開昭61-82994号公報、特開昭61-269998号公報、特開昭61-115692号公報、特開平3-32487号公報、特開平3-106591号公報、特開平3-204193号公報、特開平3-204194号公報、特開平4-333392号公報、特公昭49-21028号公報、特開昭54-72738号公報、特開昭59-70490号公報、特公昭49-23986号公報、特開昭

57-160594号公報、特開昭63-313689号公報、特開昭53-113245号公報、特開昭58-218394号公報などが知られている。以上の先行技術のうち、錫-鉛系合金はんだにりんの配合を開示したものは特公昭57-39880号公報のみであり、その他のものはりんに関する開示は全く無い。特公昭57-39880号公報は金や銀の皮膜を有する電子部品などのはんだ付けに適したカドミウムを含む錫-鉛系合金はんだを開示している。カドミウムの添加は溶融はんだの表面酸化の増加を引き起こし、はんだのぬれ性、広がり性を減少させる。りんはこの溶融はんだの表面酸化を抑え、ぬれ性を向上させ、はんだの凝固時に酸化物が巻き込まれて生ずる欠陥を防いで機械的強度の低下を抑制すると記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、はんだ付けは表面実装など的高密度実装が進んだ結果、はんだが熱や応力にさらされるようになり、従来の錫-鉛系合金はんだでは接合強度が不十分な場合を生じてきた。特に自動車用基板や発熱部品を実装した基板など疲労破壊が進みやすい条件下で高い信頼性を示すはんだの開発が待たれている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、鉛15～80重量%、銀0.1～5重量%、アンチモン0.1～10重量%、りん0.0005～0.3重量%および錫残部から基本的になる錫-鉛系合金はんだを提供する。

【0005】 本発明においてりんは銀およびアンチモンと併用することによって、はんだ付け部分の疲労特性、特に熱疲労特性を向上させる上で特に有効である。

【0006】 本発明の錫-鉛系合金はんだは鉛を全はんだ重量の15～80重量%、一般的には30～60重量%含む。鉛含量が少な過ぎても多過ぎても融点の上昇を招き、電子材料のはんだには不適當である。鉛はその一部をカドミウム、ビスマス、インジウム、亜鉛および銅およびガリウムからなる群から選ばれた金属で置き換えてもよい。これらの金属の量ははんだ全重量の0.1～22重量%、カドミウム、ビスマス、インジウム、好ましくは5～22重量%である。これらの金属は好ましくは鉛の30重量%以下である。その場合でも鉛の含有量ははんだ全量の15重量%以上、好ましくは30重量%以上であるのが好ましい。これらの金属は2種以上使用してもよい。

【0007】 15～80重量%の鉛の一部をカドミウム、ビスマス、インジウム、亜鉛および銅およびガリウムから選ばれた1種以上の金属に換えたはんだ。置き換えた成分の含有量はおおむね鉛含有量(重量%)の大約半分(70%)以下および/または0.1～22重量%である。カドミウム、ビスマスおよびインジウムははんだの融点を低下させる目的で用いるが、カドミウムは有毒で

あり、ビスマスははんだを脆くし、ガリウム、インジウムは高価であるのでその使用量は出来るだけ少量が好ましい。有効な効力発現量はカドミウムは5~22重量%、ビスマスは5~22重量%、インジウムは0.1~22重量%である。

【0008】亜鉛および銅は材料強度の向上に有効であり、亜鉛は防食目的でも用いられる。両金属とも大量の添加は融点の上昇を招くので、その使用量は22重量%以下、有効効力発現量は0.1~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0009】ガリウムは、はんだの酸化を防止する事を目的として用いるが、酸化されやすく多量に用いるとはんだ付不良が発生するので、0.001~1重量%、特に0.001~0.5重量%が適当である。

【0010】本発明において、銀ははんだ自体の材料強度を上げる目的で0.1~5重量%使用するが、0.1重量%以下では効果がなく、5重量%以上では不融性の金属間化合物を生ずるので、流れ性やはんだ付け性が低下し、精密なはんだ付けには適さない。最適有効使用量は0.3~4重量%、より好ましくは0.5~3重量%である。

【0011】本発明においてアンチモンははんだの材料強度を上げる上で重要であるが、0.1重量%より少ないと効果の発現は顕著ではない。10重量%より多いと不融性の成分を生じるので精密なはんだ付けに適さない。より好適な使用量は0.2~7重量%、より好ましくは0.3~3重量%である。

【0012】0.1~10重量%のアンチモンの一部をアルミニウム、金、マグネシウム、セリウム、プラチナ、パラジウム、コバルト、クロム、マンガン、ジルコン、ゲルマニウム、ニッケル、テルル他から選ばれた1種以上の金属に換えたはんだ。置き換えた成分の含有量はおおむねアンチモン含有量(重量%)の大約半分(70%)以下および/または0.001~3重量%である。アンチモンの一部をアルミニウム、金、マグネシウム、セリウム、プラチナ、パラジウム、コバルト、クロム、マンガン、ジルコン、ゲルマニウム、ニッケル、およびテルルからなる群から選ばれた金属に代えてを配合してもよい。配合量ははんだ全重量の3重量%以下である。有効効力発現量ははんだ全重量の0.001重量%以上である。但し、これらの金属の添加量はアンチモンの30%以下、より好ましくは10%以下である。その場合でもアンチモン含有量ははんだ重量の0.1重量%以上、好ましくは0.2重量%以上である。これらの金属は二種類以上併用してもよい。

【0013】アルミニウムは、はんだの酸化を防止する事を目的として用いるが、酸化されやすくこれを多量に用いるとはんだ付不良が発生するので、0.001~1重量%、特に0.001~0.5重量%が適当である。

【0014】プラチナ、パラジウム、コバルト、クロ

ム、マンガン、ニッケル、テルル、ジルコン、ゲルマニウムなども析出強化や微細化などを目的に使用しても良いが、不融性の成分が出来るので効果を発現するに適当な量は0.001~1重量%、特に好ましくは0.001~0.5重量%である。

【0015】本発明において、りんは錫-鉛系合金はんだ、特に銀とアンチモンを含む錫-鉛系合金はんだの熱疲労特性を改良する為に使用する。りんの使用量ははんだ全量の0.0005~0.3重量%、より好ましくは0.0005~0.1重量%である。特に好ましくは0.001~0.05%である。りん含量が0.0005重量%より少ないと効果がなく、0.1%を越えると熱疲労特性の向上が無くなり0.3重量%より多いと錫とりんの反応生成物に基づく流動性の低下や特性劣化を生ずる。

【0016】錫は錫-鉛系合金はんだの残りの成分であり、通常10~85重量%使用する。これは従来の一般的錫-鉛系合金はんだの錫含量に相当する。錫含量が10重量%より少なくても、あるいは85重量%より多くてもはんだの融点が上昇し、電子材料のはんだ付けに適さなくなると共に、高い熔融温度のために酸化が著しくなる。また錫の含有量の減少は組成的に鉛の量の増大につながり、材料強度の低下やα層の生成を早める。一方、鉛量の増加は高温での錫-銅層の発生を抑える上で有効であり、これらの配合比は使用対象、使用条件などに基づいて選択すべきである。錫量の増加はコスト高となり、また銀の添加効果を減少させる。

【0017】りんを添加したはんだは、はんだ切れ性、はんだ付け性が向上する。本発明はさらに上記はんだ粉末を含むクリームはんだに関する。本発明クリームはんだは上記はんだ粉末に加えてフラックス成分、即ち、樹脂類、活性剤、粘度調整剤、溶剤などを含む。

【0018】はんだ粉末は好ましくは平均粒径5~100μm、より好ましくは15~50μmである。粒子形状は実質上完全な球形、扁平なブロック状、針状、不定形などに任意であるが、チクソトロピー性、耐サギング性など要請されるクリームはんだの性能に応じて適当に選択すればよい。

【0019】はんだ粉末の含量はクリームはんだ全重量の80~95重量%、より好ましくは85~92重量%である。

【0020】クリームはんだに配合し得る樹脂類は従来の錫/鉛系はんだ用樹脂類に一般に採用されている樹脂を任意に使用できる。典型的な樹脂類の例は、ロジン、不均化ロジン、水素添加ロジン、マレイン化ロジン、重合ロジン、精製ロジンなどが例示される。本発明の目的にとって特に好ましい樹脂類は重合ロジンである。

【0021】樹脂類の配合量は好ましくはフラックス全量の20~80重量%、より好ましくは40~60重量%である。

【0022】活性剤としては従来の錫／鉛系はんだに一般的に使用されているものから任意に使用すればよい。具体的には例えば有機酸、例えばアジピン酸、セバシン酸やサリチル酸が例示できる。またアミンアミノアルコール、例えばトリエタノールアミンなどが例示できる。アミンのハロゲン化水素酸、例えばエチルアミンHBr、アニリンHBr、シクロヘキシルアミンHCl、シクロヘキシルアミンHBrなどが例示される。これらの活性剤は、好ましくは通常フラックス全重量に対し、0～10重量%、より好ましくは0.5～3重量%である。

【0023】粘度調整剤としてはエステル系物質、例えばヤシ油、牛脂、ヒマシ油、鯨油、菜種油などの硬化油、半硬化油、ホロウ、密ロウ、キャンドリラワックス、カルナウバワックスなど；遊離酸類、例えば、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、ヤシ油脂肪酸牛脂脂肪酸、菜種油脂肪酸、モンタン酸、安息香酸、フタル酸、トリメリト酸など、ポリアルキレングリコール類、例えばポリエチレングリコール・ワックス、高分子量ポリエチレンワックスと高級脂肪酸、ポリカルボン酸などのワックス；ポリオレフィン類、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン、ブテン、イソプレンなどの共重合体など；無機または有機体質顔料、例えばベントナイト、有機ベントナイト、超微粉シリカ、アルミニウム、ステアレートなど；アミド類、例えばステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイルアミドなどが例示される。特に好適な粘度調整剤は硬化ヒマシ油やアミドワックスなどである。

【0024】粘度調整剤の使用量は好ましくはフラックス全量の0.1～10重量%、より好ましくは2～7重量%である。

【0025】溶剤類としてはアルキレングリコール類などが例示される。特に好適な溶剤はプロピレングリコールモノフェニルエーテルなどである。

【0026】溶剤の配合量は好ましくはフラックス全重量の20～80重量%、より好ましくは35～65重量%である。

【0027】本発明クリームはんだは上記成分の他、酸化防止剤など通常の錫／鉛系クリームはんだに用いられるものを適宜配合してもよい。クリームはんだのフラックス含有量は6～25%、好ましくは8～12%である。6%以下ではペーストにならない。又、25%以上でははんだの量が充分でない。

【0028】本発明はんだはヤニ入りはんだであってもよい。使用するヤニ成分は樹脂類、活性剤を含む。

【0029】はんだ成形物は、線はんだをローラー等で偏平につぶしたあと、シャーリング、プレス加工等の成

形を行い、製造する。

【0030】またヤニ入りはんだをローラーで偏平につぶしたあと、プレスで打ち抜き成形はんだを得た。ヤニ入りはんだを使用した成形物はフラックスの供給が不要で便利である。成形はんだは、はんだ付けの必要な所にははんだを置きはんだを供給する。

【0031】本発明のはんだの使用法としては、はんだ槽によるディップはんだ付、ヤニ入りはんだによるコテ付はんだ付、クリームはんだによるリフローはんだ付、成形はんだによる置きはんだ付等をしめすことができる。

【0032】またははんだ付けは、はんだ付け製品のさまざまな製造工法に従い変化に富むので、工法を限定するものでなく、本発明のはんだは様々な使用できる。その他各はんだ製品には、使用用途に適したはんだ付方法もある。

【0033】本発明は、上記のみを限定するものではなく、本発明の組成のはんだを使用した接合方法に係わる。

【0034】本発明のはんだを用いてはんだ付を行うはんだ付の多くは、プリント配線基板の導体パターンと電子部品、端子、放熱板、トランス、等の接合である。

【0035】本発明のはんだは、発熱部品、大型部品、重量部品、等のはんだ付け部に応力や熱がかかり、疲労が進みやすい所で優れた結果が得られる。

【0036】本発明のはんだを用いた接合は一般のSnPb系はんだに比べて優れた耐熱疲労特性を示すので製品寿命が長くなる。以下実施例を挙げて説明する。

【0037】実施例および比較例  
30 錫－鉛系合金はんだの製造:表1～4に示す所定量の成分を磁製ルツボに採り、窒素雰囲気下で混合しながら400℃、10分間加熱溶解して錫－鉛系合金はんだを得た。

【0038】熱疲労特性試験:表1に示す錫－鉛系合金はんだを使用して、100×100×1.8mm<sup>3</sup>の紙フェノール基板(片面銅箔)に10ピンのコネクター10個を240℃ではんだ付けした。この取付け様を図1に示す。図1中、(1)ははんだ、(2)はランド部(銅製)、(3)はフェノール樹脂、(4)は樹脂コネクター、(5)はリード線(ピン)を示す。この試料を、80℃の熱風定温槽に入れ、30分間保持した後、室温に5分間置いた後、-40℃に保持した定温槽中に入れ、30分間保持した。この操作を200サイクル繰り返し、クラックが発生したピンの本数を数えた。

【0039】クラック発生率＝りん添加試料のクラック発生個数／りん無添加試料のクラック発生個数

【0040】

【表1】

	Sn	Pb	Ag	Sb	熱疲労特性試験(クラック発生率)			
					りん含量(ppm)			
					50	250	1000	0
比較例1	62	38			0.94	0.87	0.80	1.0
比較例2	62	残	0.3		0.86	0.79	0.71	1.0
比較例3	62	残		0.3	0.80	0.73	0.59	1.0
実施例1	62	残	0.3	0.3	0.75	0.62	0.42	1.0
実施例2	62	残	0.3	0.7	0.68	0.55	0.26	1.0
実施例3	62	残	0.3	1.5	0.60	0.0	0.0	1.0
実施例4	62	残	0.8	0.3	0.73	0.63	0.43	1.0
実施例5	62	残	2.0	0.3	0.71	0.58	0.37	1.0
比較例4	62	残	0.7		0.85	0.76	0.69	1.0
比較例5	62	残		0.7	0.78	0.69	0.53	1.0
実施例6	62	残	0.7	0.7	0.63	0.46	0.17	1.0
比較例6	70	残	0.7		0.86	0.71	0.71	1.0
比較例7	70	残		0.7	0.80	0.70	0.57	1.0
実施例7	70	残	0.7	0.7	0.75	0.65	0.46	1.0
比較例8	40	残	0.7		0.91	0.80	0.66	1.0
比較例8	40	残		0.7	0.83	0.74	0.64	1.0
実施例8	40	残	0.7	0.7	0.81	0.58	0.48	1.0

【0041】

【表2】

	Sn	Pb	Ag	Sb	第5成分	りん含量 (ppm)	熱疲労特性試験 (クラック発生率)
比較例9	50	残			Cd 2	100	0.92
比較例9-1	50	残			2	なし	1
比較例9-2	50	残		0.7	Cd 2	100	0.76
比較例9-3	50	残		0.7	2	なし	1
比較例9-4	50	残	0.7		Cd 2	100	0.83
比較例9-5	50	残	0.7		2	なし	1
実施例9	50	残	0.7	0.7	Cd 2	100	0.67
比較例9-6	50	残	0.7	0.7	2	なし	1
実施例10	58	残	0.7	0.7	In 5	100	0.78
比較例10	58	残	0.7	0.7	5	なし	1
実施例11	46	残	2.0	0.3	Bi 8	100	0.83
比較例11	46	残	2.0	0.3	8	なし	1
実施例12	60	残	2	1		100	0.78
比較例12	60	残	2	1		なし	1
実施例13	58.3	残	1.5	1.0	Cu 1.0	100	0.83
比較例13	58.3	残	1.5	1.0	1.0	なし	1

【0042】

30 【表3】

	Sn	Pb	Ag	Sb	第5成分	第6成分	炭 ppm	熱疲労特性試験 (クラック発生率)
実施例14	残	34	0.5	0.8	In 1.5	Cu 0.5	100	0.68
比較例14	残	34	0.5	0.8	1.5	0.5	なし	1
実施例15	残	30	1	0.5	In 1		100	0.82
比較例15	残	30	1	0.5	1		なし	1
実施例16	残	34.5	1	0.7	In 0.8		100	0.79
比較例16	残	34.5	1	0.7	0.8		なし	1
実施例17	残	35	3	0.8	In 1		100	0.80
比較例17	残	35	3	0.8	1		なし	1

【0043】

【表4】



11

12

	Sn	Pb	Ag	Sb	P%	クラック発生率	広がり率*
比較例18	62	残	0.7	0.7	0	1	95%
実施例18	62	残	0.7	0.7	0.005	0.98	95%
実施例18-1	62	残	0.7	0.7	0.01	0.52	95%
実施例18-2	62	残	0.7	0.7	0.3	0.48	60%

【0044】実施例19～21

表5に示す処方クリームはんだ用フラックスを調製した。別にはんだ粉末(Sn62重量%、Ag0.3重量%、Sb0.7重量%、Pb残%、およびP50ppm;平均粒径325～660メッシュパス、回転円板法\*

で製造したもの)を調製した。実施例19と20のフラックスをそれぞれ10重量部およびはんだ粉末90重量部と混合して、2種類のクリームはんだを得た。

【0045】

【表5】

成分	実施例19	実施例20	実施例21
重合ロジン	50	48	残
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	残	残	
硬化ヒマシ油	4	4	
ポリブタジエンカルボン酸	8	18	6
セバシン酸ビスオレイルアミド	5	3	
ジエチルアミンHBr	1	1	1

また、実施例21のフラックスを冷間押し加工によりフラックス含有量2重量%のヤニ入りはんだを得た。

【0046】

【発明の効果】本発明錫-鉛系合金はんだは熱疲労に対し優れた耐性を有する。

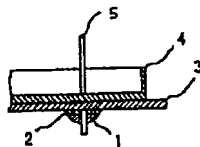
【図面の簡単な説明】

【図1】 熱疲労特性試験に用いた試料の取付態様を示す図。

【符号の説明】

(1)はんだ、(2)ランド部(銅箔)、(3)フェノール樹脂基板、(4)コネクター樹脂、(5)ピン

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 長嶋 貴志  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 松生 昭彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 目黒 勉  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 志水 薫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 茶木 英雄

大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10  
号 株式会社ニホンゲンマ内

(72)発明者 小倉 利明

大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10  
号 株式会社ニホンゲンマ内